

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-215638

(43)Date of publication of application : 22.09.1987

(51)Int.Cl.

C08J 9/28
C08G 69/46
C08J 9/28
// A61K 7/02

(21)Application number : 61-060439

(71)Applicant : SEKISUI PLASTICS CO LTD

(22)Date of filing : 17.03.1986

(72)Inventor : YAMAI FUMITO
SHINTO NOBORU
SAKUMA ITARU
KAWANAMI AKIRA
MAEKAWA TOSHIRO

(54) POROUS POLYAMIDE POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: Porous spherical powder, having a great pore volume and specific surface area and remarkable absorption and holding ability for various solvents and oily materials and particularly suitable as a base for cosmetics, etc.

CONSTITUTION: Spherical porous polyamide powder, obtained by dissolving a polyamide resin in, e.g. a lower alcoholic solvent, e.g. methanol, etc., containing an anhydrous chloride of an alkaline earth metal, e.g. anhydrous calcium chloride, etc., while heating, slowly cooling the solution, separating deposited polyamide particles from the solvent, washing the separated particles with water, and drying the washed particles, etc., having ≥ 0.25 cc/g, preferably 0.25W1.5cc/g total pore volume, ≥ 4 m²/g, preferably 4W30m²/g specific surface area and 2W200 μ m particle diameter when used as a cosmetic base and 10W100 μ m particle diameter when used as a powder coating material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-215638

⑪ Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和62年(1987)9月22日
C 08 J 9/28	1 0 1	8517-4F	
C 08 G 69/46	NRB	7142-4J	
C 08 J 9/28	CFG	8517-4F	
// A 61 K 7/02		7306-4C	審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 多孔性ポリアミド粉末

⑯ 特 願 昭61-60439

⑰ 出 願 昭61(1986)3月17日

⑱ 発 明 者	山 井 二 三 人	草津市下笠町723-2
⑱ 発 明 者	新 堂 昇	滋賀県甲賀郡水口町大字泉1259
⑱ 発 明 者	佐 久 間 至	滋賀県甲賀郡水口町大字泉1259
⑱ 発 明 者	河 南 彰	生駒市真弓3丁目3番11号
⑱ 発 明 者	前 川 敏 郎	西宮市松並町15-7
⑲ 出 願 人	積水化成成品工業株式会 社	奈良市南京終町1丁目25番地
⑳ 代 理 人	弁理士 高田 瑋子	外1名

明 細 書

1、発明の名称 多孔性ポリアミド粉末

2、特許請求の範囲

1. 全細孔容積が0.25cc/g以上で、比表面積が4.0 m^2/g 以上で、球状であることを特徴とする多孔性ポリアミド粉末。
2. 全細孔容積が0.25~1.50cc/gであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の多孔性ポリアミド粉末。
3. 比表面積が4.0~30.0 m^2/g であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の多孔性ポリアミド粉末。

3、発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、球状の多孔性ポリアミド粉末に関する。

[従来技術およびその問題点]

従来より、ポリアミド粉末は、粉体塗料、粉末成形品、吸着剤等の素材として広く利用されているが、近年、このポリアミド粉末を、化粧品、化粧品の基剤として、特にメーキャップ用の化粧品基剤として使用することがさかんに行なわれるようになった。

これは、ポリアミド粉末が人体に無害であること、光の屈折率がポリアミド樹脂と汗とでは似ているため顔全体が均一に光り輝き肌に艶を与えること等の特徴をうまく利用したものである。そして、特に、ポリアミド粉末の各粒子を球状として、滑りをよくし、肌触りをよくしたものが開発されている。

このようなポリアミド粉末を製造する方法としては、例えば、特公昭48-24812や特開昭58-219240に開示された方法がある。これらの方法によって得られるポリアミド粉末の各粒子は、真球に近い形状を有しておりその表面はほとんど凹凸のない滑らかなものである。よって、各粒子自体はほとんど吸着能力

を有さず、粉末全体としてもその吸収能力は著しく低い。

一般に、ペースト状化粧品または半固形状化粧品の製造過程において、化粧品の各成分を油で混練する際、油分を多く含む方が練り易い。しかし、この油分がそのままの状態では製品化粧品に残ると、化粧した顔が脂ぎって見えるとともに、化粧した本人もべとつき感を覚え不快である。

化粧品の基剤として前述の真球状のポリアミド粉末を用いた場合には、粉末自体にほとんど吸収性がないので、余剰の油分を吸収させるためには別途無機系の吸着剤や無機繊維等を混入する必要がある。これらの無機系吸着剤や無機繊維は、肌触りがよく肌荒れを起こさない形状やPHのものを選択しなければならず、製造原価への圧迫や製造工程での手間等無視できないものがある。

本発明者等は真球形状を有する上記ポリアミド粉末の欠点を解決するために鋭意研究の結果、

が $1.24 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、その吸収能力は、本発明のポリアミド粉末の吸収能力の約 $1/3 \sim 1/2$ である。また、同様に、オルガノソル（アトケミ社製ナイロンパウダー）の全細孔容積は 0.24 cc/g で比表面積は $3.40 \text{ m}^2/\text{g}$ であって、吸収能力は本発明のポリアミド粉末の約 $1/2$ である。

上記のように、全細孔容積および比表面積が大きい程、粉末の多孔性の度合いが大きくなり、吸収能力も大きくなるのであるが、その多孔性の度合いが大きくなりすぎると機械的強度の乏しいものとなり、取扱い中に破碎されてしまうことがある。よって、その機械的強度を損うことなく、また、優れた吸収能力を発揮させるためには、ポリアミド粉末の全細孔容積を $0.25 \sim 1.50 \text{ cc/g}$ とし、比表面積を $4.0 \sim 30.0 \text{ m}^2/\text{g}$ とするのが好ましい。

このように、本発明の多孔性ポリアミド粉末は、上述した如き従来全く知られていなかった特定の性状を有するものである。よって、これ

各粒子自体が多孔性であって、優れた吸収能力を有するものとして、全細孔容積が大きく且つ比表面積が大きいポリアミド粉末を得ることに成功した。

〔問題点を解決するための手段および作用〕

本発明は、全細孔容積が 0.25 cc/g 以上で、比表面積が $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、球状であることを特徴とする多孔性ポリアミド粉末を提供するものである。

ここで全細孔容積とは、 1 g 当りのポリアミド粉末について、粉末粒子に存在する細孔の全容積を表わすものであり、粉末の有する多孔性の度合を示すバロメーターとなり得る。よって、この全細孔容積と比表面積が大きいと、粉末粒子が他の物質を収容し得る能力が大きいということとなり、ひいては、優れた吸収能力を有するということとなる。

比較のために、市販されているポリアミド粉末（東レ株式会社製ナイロンパウダー）の全細孔容積を測定すると 0.14 cc/g で比表面積

を化粧品の基剤として用いた場合には、混練の際の余剰の油分を吸収するため、製品化粧品がべとつかず、さらっとした使用感を与える。

なお、本明細書において、ポリアミド粉末についての全細孔容積および比表面積とは、それぞれ下記方法にて測定される値を意味する。

（全細孔容積）

水銀圧入方式により、株式会社島津製作所製ポアサイザ9310によって測定される値である。

この測定方法の原理は簡単に言えば次のようなものである。

すなわち、測定すべきポリアミド粉末を入れた試料セルを真空にしてから水銀を注入し、次に、この水銀に圧力を加えると、加圧によってポリアミド粉末の細孔内に水銀が侵入し、細孔の容積分だけ水銀面が低下するため、この加圧前後の水銀量の変化を読み取って細孔の容積を求めるというものである。

ほとんどの物質に対する水銀の接触角は

90°～180°であり、これは、水銀が物質を濡らさないことを示す。よって、水銀を細孔内へ侵入させるためには加圧することが必要であり、水銀に加えられた圧力と水銀が侵入し得る最小の細孔径との間には、次式で示される関係がある。

$$P \cdot D \propto -4 \delta \cos \theta \quad (\text{Washburn 式})$$

ここで、Pは印加圧力、Dは細孔直径、 δ は水銀の表面張力、 θ は水銀の試料に対する接触角である。

上式のように、水銀に加えた圧力と水銀が侵入し得る細孔径とは反比例の関係にあり、加える圧力が大きくなるほど、より細かい細孔にまで侵入することができる。

また、加圧によって細孔中に侵入した水銀の量は、セルにおける水銀面の変位から求められるが、この水銀の圧入量が求める細孔容積である。

しかしながら、この方法で観察されたことは、加圧による水銀面の低下が3段階で表われるこ

とである。すなわち、水銀を加圧し始めると、(A)まず、粉末粒子が整列することによって生じた空隙に水銀が侵入し、(B)次に、整列した粒子間の空隙に水銀が侵入し、(C)最後に、粒子表面の細孔に水銀が侵入する。よって、(C)段階で加圧条件約30,000psiaまでに減少した水銀の量が、本発明で規定する粉末の細孔容積を表わすものとした。そして、この粉末の全細孔の容積(cc)を、ポリアミド粉末1g当りについて算出した値が本発明で定義する全細孔容積(cc/g)である。

(比表面積)

窒素吸着法により求めた。測定するポリアミド粉末を60℃で10分間乾燥したものを用いる。

なお、本発明のポリアミド粉末の粒子直径は特に限定されるものではないが、化粧品の基剤として用いる場合には2～20 μ mであることが好ましい。また、粉体塗料として用いる場合には10～100 μ mであることが好ましい。

本発明の多孔性ポリアミド粉末を製造する方法としては、例えば、次のようなポリアミド樹脂の再沈法があげられる。

- (1) ポリアミド樹脂を、アルカリ土類金属の無水塩化物を含む低級アルコール溶媒に加熱溶解したのち、除冷する方法。
- (2) ポリアミド樹脂、塩化カルシウムおよび水を、エチレングリコールあるいはグリセリンとともにメタノールに加熱溶解したのち、冷却する方法。
- (3) ポリアミド樹脂を、塩化カルシウムを含むエチレングリコールに加熱溶解したのち、冷却する方法。

いずれの場合も、冷却により析出したポリアミド粒子を溶媒から分離し、水洗したのち乾燥することによって、本発明の多孔性ポリアミド粉末を得るものである。

本発明に用いるポリアミド樹脂は、どのようなものでもよいが、例えば、ナイロン6、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン610があ

げられる。

[実施例]

次に、実施例によって本発明を詳細に説明する。

実施例1

ナイロン12(宇部興産株式会社製、分子量20,000)0.9kg、無水塩化カルシウム2.7kgおよびメタノール15.3kgを容量25ℓのオートクレーブに入れ、窒素置換し、内容物を攪拌しながら136℃まで昇温してポリマーを溶解したのち、毎分500回転で攪拌しながら10℃/Hrの降下速度で徐冷した。沈澱物を吸引濾過して溶剤を分離し、水洗したのち減圧乾燥すると、平均粒径が12～13 μ mである多孔質の球状粒子からなる粉末を得ることができた。

第1図および第2図は、このポリアミド粉末の電子顕微鏡写真を示したものである。

このポリアミド粉末の全細孔容積を、株式会社島津製作所製ポアサイザ9310で測定する

と 0.64 cc/g であった。第3図はそのときの測定チャートを示すものであり、本実施例のポリアミド粉末の測定曲線は1である。

このチャートにおいて、横軸は細孔直径 (μ) を示し、図の右側から左側へ進むに従って細孔直径が小さくなる。縦軸は積算細孔容積 (cc/g) を示し、試料粉末 1 g について加圧開始から加圧終了までの水銀の全圧入量 (cc) を表わす。

本実施例のポリアミド粉末の測定曲線1においては、点Aが加圧開始時点を示し、ここから左へ進むに従って加圧が進み、変曲点B、Cを経由して、点Dで加圧が終了する。加圧開始点Aから変曲点Bの間では、粉末粒子が、加圧によって、最密充填となるように整列するため、それにより生じた空隙に水銀が侵入する。変曲点Bから変曲点Cの間では著しい立ちあがりが見られるが、これは最密充填状態となった粉末粒子間の空隙に水銀が侵入していくことを示す。変曲点Cの時点では、粉末粒子間の空隙が水銀

によって充たされているため、更に加圧を続けると粉末表面の細孔に水銀が侵入し始める。従って、変曲点Cから加圧終了点Dまでの間に、粉末粒子自体の表面の細孔に水銀が実際に侵入しており、加圧終了点Dの縦軸の値(すなわち積算細孔容積)から変曲点Cの縦軸の値を差し引いた数値が真の全細孔容積を示す。

本実施例のポリアミド粉末については、加圧終了点Dと変曲点Cにおける積算細孔容積は、それぞれ、 2.5722 cc/g と 1.9351 cc/g であり、その差 0.6371 cc/g がポリアミド粉末の全細孔容積である。

実施例 2

ナイロン6(宇部興産株式会社製、分子量13,000) 1.8 kg、塩化カルシウム2水塩3.6 kg(塩化カルシウム純分2.7 kg、水分0.9 kg)、グリセリン3.8 kg、水1.8 kg およびメタノール8.8 kgを容量25 lのオートクレープに入れ、窒素置換し、内容物を攪拌しながら136℃まで昇温してポリマーを溶解

したのち $50^\circ\text{C}/\text{Hr}$ の降下速度で冷却した。沈澱物を吸引濾過して溶剤を分離し、水洗したのち減圧乾燥すると、平均粒径が $8 \sim 10 \mu$ である多孔質の球状粒子からなる粉末を得ることができた。

第4図はこのポリアミド粉末の電子顕微鏡写真を示したものである。

このポリアミド粉末の全細孔容積を、実施例1と同様に株式会社島津製作所製ポアサイザ9310で測定すると 0.28 cc/g であった。第5図はそのときの測定チャートを示すものであり、本実施例のポリアミド粉末の測定曲線2におけるA'、B'、C'およびD'は、第3図の測定曲線1におけるA、B、CおよびDにそれぞれ対応する。

従って、この場合も真の全細孔容積は、加圧終了点D'における積算細孔容積 1.7337 cc/g と変曲点C'における積算細孔容積 1.4494 cc/g の差の 0.2843 cc/g である。

比較例 1

市販されているポリアミド粉末(東レ株式会社製ナイロンパウダー)の電子顕微鏡写真を第6図に示す。

このポリアミド粉末の全細孔容積を、実施例1および実施例2と同様に測定すると、 0.14 cc/g であった。第3図の3がそのときの測定曲線であり、a、b、cおよびdは、測定曲線1におけるA、B、CおよびDにそれぞれ対応する。従って、真の全細孔容積は、加圧終了点dにおける積算細孔容積 1.0044 cc/g と変曲点cにおける積算細孔容積 0.8631 cc/g の差の 0.1413 cc/g である。

比較例 2

市販されているポリアミド粉末の「オルガノソル」(アトケミ社製ナイロンパウダー)の電子顕微鏡写真を第7図に示す。

このポリアミド粉末の全細孔容積を、比較例1と同様に測定すると、 0.24 cc/g であった。第3図の4がそのときの測定曲線であり、

第 1 表

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
全細孔容積 (cc/g)	0.64	0.28	0.14	0.24
比表面積 (m^2/g)	16.19	5.24	1.24	3.40
粒子直径 (μm)	2~20	5~17	1~11	3~17
かさ比重	0.29	0.40	0.50	0.45

a'、b'、c' および d' は、測定曲線 1 における A、B、C および D にそれぞれ対応する。従って、真の全細孔容積は、加圧終了点 d' における積算細孔容積 1.3041 cc/g と変曲点 c' における積算細孔容積 1.0621 cc/g の差の 0.2420 cc/g である。

上記実施例 1、2 並びに比較例 1、2 の各ポリアミド粉末について、全細孔容積、比表面積、粒子直径およびかさ比重の各測定値を第 1 表に示す。全細孔容積の値は、前述の方法で測定したものである。比表面積は、測定するポリアミド粉末を 60℃ で 10 分間乾燥したのち株式会社島津製作所製フローソープ 2300 を用いて測定した値である。粒子直径は、電子顕微鏡を用いて基準線から読み取った値であり、最小粒子と最大粒子の値を示している。かさ比重は、JISK5101 (1950 年) により測定した値である。

(以下余白)

次に、上記実施例 1、2 並びに比較例 1、2 の各ポリアミド粉末について、各種溶剤および油状物の吸収能力および保持能力を測定した。

ポリアミド粉末の吸収能力は次のようにして求めた。

(1) 試験管に所定量の乾燥ポリアミド粉末を

入れ、これに過剰の溶剤または油状物を加え、十分に浸漬させる。

(2) 次に、これを遠心分離機で、上液と含浸粉末とに分離する。

(3) 含浸粉末の重量 (g) ともとの乾燥ポリアミド粉末の重量 (g) との差を求め、これを吸収量 (g) とし、この吸収量 (g) ともとの乾燥ポリアミド粉末の重量 (g) との比 (g/g) を算出する。

含浸ポリアミド粉末は、粉末粒子間の空隙および粉末粒子の細孔内に溶剤または油状物を保有しており、前述の吸収量と乾燥粉末の重量との比 (吸収量/乾燥粉末重量) が大きいほど粉末の有する吸収能力が大きいといえる。

各種溶剤等について、吸収量と乾燥粉末重量との比を測定した値を第 2 表に示す。

(以下余白)

第 2 表

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
エチルアルコール	2.32	1.81	0.85	1.03
イソプロピルアルコール	2.63	—	0.89	1.06
オクチルアルコール	2.60	—	0.89	1.09
グリセリン	2.89	—	1.15	1.30
酢酸エチル	2.35	—	0.83	1.07
酢酸ブチル	2.33	1.54	0.81	1.08
アセトン	2.07	—	0.72	0.96
メチルエチルケトン	2.22	—	0.77	0.96
水	2.87	—	0.91	1.48

第 3 表

	実施例 1	比較例 1	比較例 2
エチルアルコール	1.17	0.19	0.12
イソプロピルアルコール	0.95	0.20	0.07
メチルエチルケトン	0.37	0.01	0.00
酢酸ブチル	0.65	0.21	0.02

ポリアミド粉末の溶剤保持能力は次のようにして求めた。

- (1) 各種溶剤 10 ml にポリアミド粉末 2 g を分散させる。
 - (2) 次に、これをガラスフィルター (G3) を用いて吸引濾過する。吸引は、ハンディーマスビレーターを用いて 10 分間行なう。
 - (3) この吸引濾過したポリアミド粉末中に吸収されている溶剤の重量とものと乾燥ポリアミド粉末の重量との比を算出する。
- この比 (溶剤重量 / 乾燥粉末重量) が大きいほど、粉末の有する溶剤保持能力が大きいといえる。

各種溶剤について、溶剤と乾燥粉末との重量比を測定した値を第 3 表に示す。

(以下余白)

第 1 表、第 2 表および第 3 表から明らかなように、本発明のポリアミド粉末は、従来のポリアミド粉末に比べはるかに大きな全細孔容積を有しており、これに起因して、溶剤等の著しい吸収能力および保持能力を有するものである。

[発明の効果]

上述のように、本発明のポリアミド粉末は、

各種溶剤および油状物に対して、著しい吸収能力および保持能力を有している。よって、本発明のポリアミド粉末を化粧品の基剤として用いると、混練する際に入れる過剰の油分を粉末自体が吸収するため、別途に無機系の吸着剤や無機繊維等を混入する必要がなく、製造工程の簡略化および製造原価の低減が図れる。化粧品の使用感も非常に好ましい。

また、樹脂成形材料用の添加剤、潤滑剤用添加剤、液体クロマト用カラム充填剤、食品関係の油分の吸着剤、粉体塗料およびその他吸着剤等にも有利に使用できる。

第 4 図は、本発明の多孔性ポリアミド粉末の他の実施例の粒子構造を示す電子顕微鏡写真、

第 5 図は、本発明の多孔性ポリアミド粉末の他の実施例の細孔直径と積算細孔容積との関係を示す特性図、

第 6 図は、比較用のポリアミド粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真、

第 7 図は、比較用の他のポリアミド粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

4、図面の簡単な説明

第 1 図および第 2 図は、本発明の多孔性ポリアミド粉末の一実施例の粒子構造を示す電子顕微鏡写真、

第 3 図は、本発明の多孔性ポリアミド粉末の一実施例および比較用のポリアミド粉末の、細孔直径と積算細孔容積との関係を示す特性図、

特許出願人 積水化成工業株式会社

代理人 弁理士 藤田 雄子

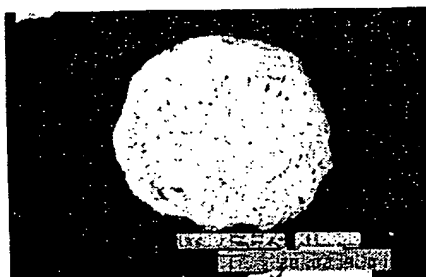
ほか 1 名



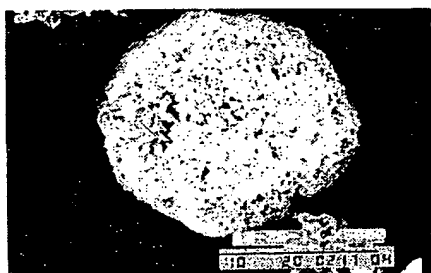
第 1 圖



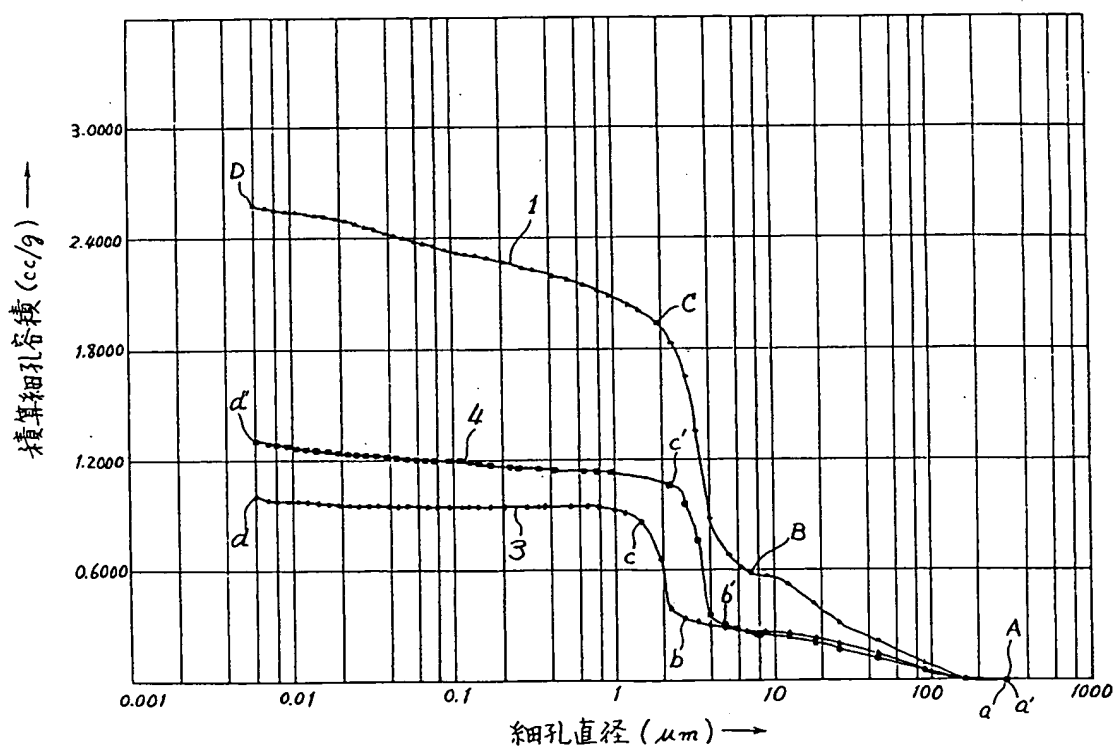
第 4 圖



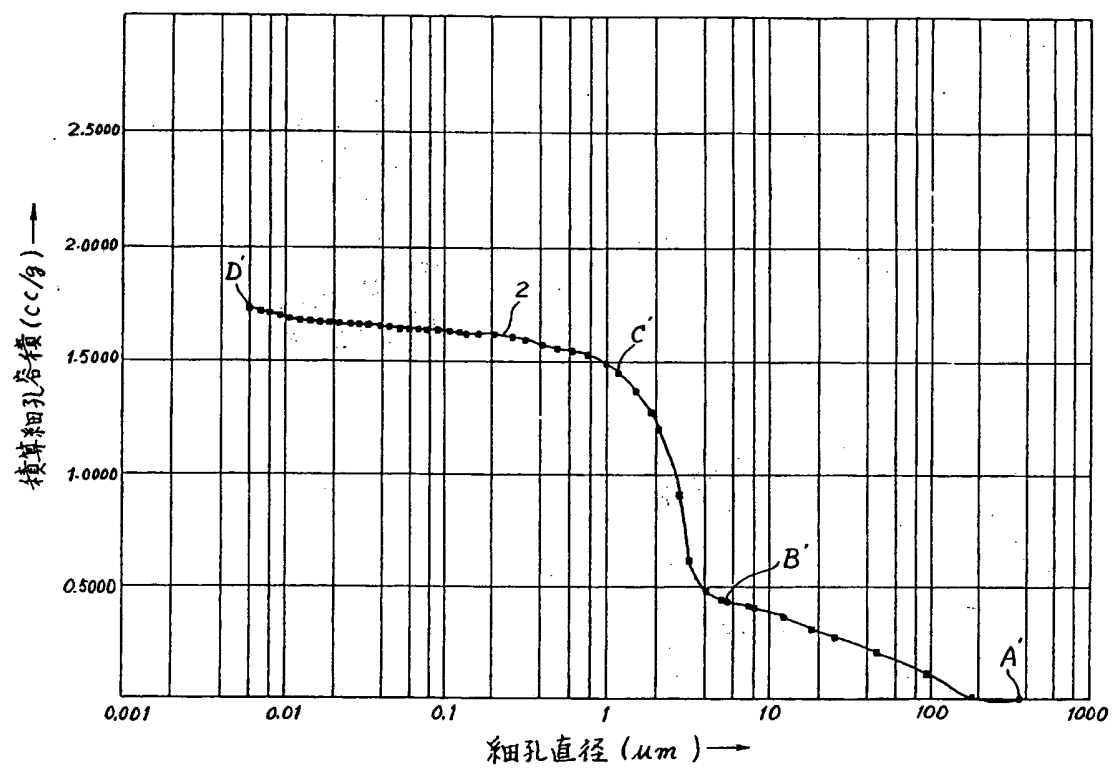
第 2 圖



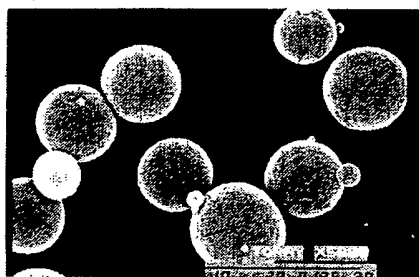
第 3 圖



第5図



第6図



第7図

